Ueber

Derivate und Kondensations-Produkte

des

Orthonitrobenzylalkohols.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich Alexander-Universität Erlangen

von

ANTON BODEWIG

aus Köln am Rhein.

AACHEN 1893.

DRUCK VON HERMANN KAATZER.

Ueber

Derivate und Kondensations-Produkte

des

Orthonitrobenzylalkohols.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich Alexander-Universität Erlangen

von

ANTON BODEWIG

aus Köln am Rhein.

AACHEN 1893.

DRUCK VON HERMANN KAATZER.

Meinen lieben Eltern

aus Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0186

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Fischer, in dessen Institut diese Arbeit ausgeführt wurde, meinen besten Dank auszusprechen.

Insbesondere sei aber Herrn Prof. Dr. C. Paal, welcher zur Aufnahme dieser Arbeit die Anregung gab, für die überaus freundliche Unterstützung durch Rath und That, sowie für die Ueberlassung von Material der herzlichste Dank gesagt.

Endlich sei auch den Herren Prof. Dr. Arzruni, Prof. Dr. Classen, Prof. Dr. Michaelis, Prof. Dr. Oebbecke und Prof. Dr. Widemann für das mir während meiner Studienzeit zugewendete Interesse aufrichtigst gedankt.

Der Verfasser.

EINLEITUNG.

Das *o*-Nitrobenzylchlorid ist infolge seiner grossen Reaktionsfähigkeit der Ausgangspunkt einer ganzen Reihe schöner Untersuchungen geworden.

Eug. Lellmann[1] und C. Stickel fanden, dass bei der Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf primäre aromatische Amine je nach den Mengenverhältnissen dieser Reagentien ein oder beide Aminwasserstoffe durch den *o*-Nitrobenzylrest $C_6H_4(NO_2)CH_2$— ersetzt werden; sie[2] erhielten aus *o*-Nitrobenzylchlorid und Anilin *o*-Nitrobenzylanilin, aus ersterem und Ammoniak resp. *p*-Toluidin das Trinitrotribenzylamin resp. *o*-Nitrobenzyl-*p*-toluidin.

Auch Ester des Chlorids sind dargestellt worden von Eug. Lellmann[3] und Schleich; so aus Natriummalonsäureester resp. Natriumaethylmalonsäureester der *o*-Nitrobenzylmalonsäureester resp. *o*-Nitrobenzylaethylmalonsäureester.

Gabriel[4] und Borgmann stellten mit Cyankalium das *o*-Nitrobenzylcyanid dar.

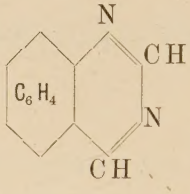
J. Strakosch[5] erhielt durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf *o*-Nitrobenzylchlorid statt des erwarteten *o*-Nitrobenzylalkohols Dinitrostilben.

---

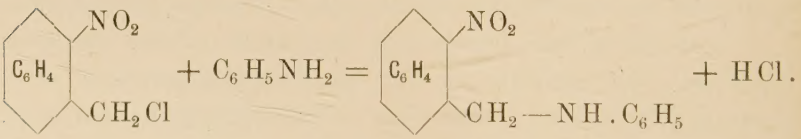
[1]) Ber. XIX, 1604b.
[2]) Ber. XIX, 1605b.
[3]) Ber. XX, 438a.
[4]) Ber. XIX, 2635b.
[5]) Ber. VI, 328a.

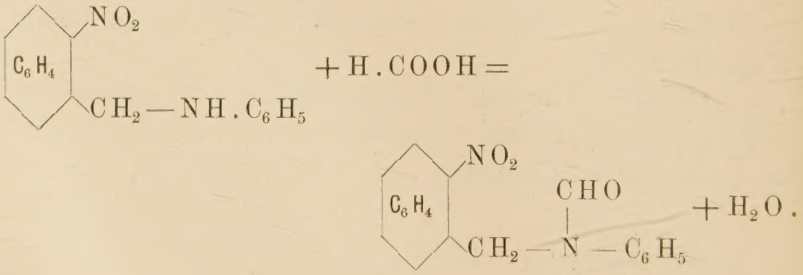
Im hiesigen organischen Laboratorium beschäftigt man sich schon seit längerer Zeit damit, aus *o*-Nitrobenzylchlorid und den verschiedensten Aminen Kondensationsprodukte darzustellen. Bei Anwendung eines Moleküls des Chlorids und zweier Moleküle des primären Amins entstehen fast nur Mononitrobenzylbasen. Bei der Reduktion gehen diese in Indazol-[1], ihre Acetylderivate in Chinazolinabkömmlinge über.

Der Name „Chinazolin“ wurde von Weddige für einen ringförmigen Körper folgender Konstitution vorgeschlagen:

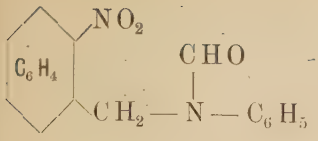


C. Paal[2] und seine Schüler kondensirten *o*-Nitrobenzylchlorid nacheinander mit Anilin, *p*-Chloranilin, *p*-Bromanilin, *m*- und *p*-Nitranilin, *p*-Phenetidin, *p*-Anisidin und Allylamin; die so entstandenen Nitrokörper wurden alsdann formylirt (*o*-Nitrobenzylanilin auch acetylirt) und durch passende Reduktionsmittel in Dihydrochinazolinderivate übergeführt. Der Prozess verläuft für Anilin z. B. folgendermassen:

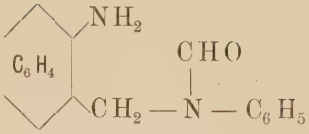




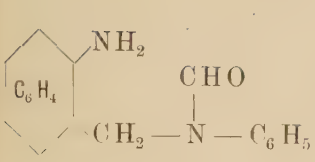
[1]) Ber. XXII, 2683; XXIII, 2634; XXIV, 959, 3049, 30,58.
[2]) Ber. XXIII, 531c.



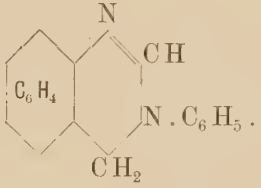
$+ 3H_2 =$



$+ 2H_2O.$



$- H_2O =$



Mir ward die Aufgabe, das Verhalten des aus *o*-Nitrobenzylchlorid auf Anilin entstehenden *o*-Nitrobenzylanilins zu Phenylcyanat einerseits und die Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Phenylhydrazin anderseits zu studiren.

o-Nitrobenzylanilin und Phenylcyanat addiren sich quantitativ zum *o*-Nitrobenzylphenylharnstoff, welchen ich durch Reduktion in *m*-Phenylamido-*o*-phenyldihydrochinazolin überzuführen beabsichtigte. Bei der Reduktion spaltete sich jedoch Anilin ab und es entstand ein anderes Chinazolinderivat, worauf ich im experimentellen Theile näher eingehen werde.

Durch Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Phenylhydrazin hoffte ich *o*-Nitrobenzylphenylhydrazin und aus dem Formylderivat dieser Verbindung durch Reduktion *m*-Anilidodihydrochinazolin zu erhalten.

Jenachdem das *o*-Nitrobenzylchlorid mit dem Amid- oder Imidwasserstoffatom im Hydrazin reagirte, war die Bildung zweier verschiedener Verbindungen möglich:

I. $C_6H_4{<}\begin{matrix}NO_2\\CH_2Cl\end{matrix} + C_6H_5NH.NH_2 =$

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}NO_2\\CH_2\end{matrix}{-}NH-NH-C_6H_5 + HCl.$$

II. $C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\CH_2Cl\end{matrix} + C_6H_5NH.NH_2 =$

$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\CH_2-N-C_6H_5\\|\\NH_2\end{matrix} + HCl.$$

Nach der ersten Gleichung war *o*-Nitrobenzylhydrazobenzol (*o*-Nitrophenylmethanhydrazobenzol), nach der zweiten asymmetrisches *o*-Nitrobenzylphenylhydrazin zu erwarten.

Thatsächlich verlaufen die durch obige Gleichungen versinnbildlichten Prozesse nebeneinander; als Hauptprodukt tritt jedoch das nach Gleichung II entstandene asymmetrische *o*-Nitrobenzylphenylhydrazin auf. Es entspricht dies auch vollkommen der Beobachtung Reisserts[1], dass Halogenalkyle, Säurechloride und Halogenfettsäuren mit Hydrazinen ausschliesslich oder zum grösseren Theil asymmetrische Substitutionsprodukte bilden.

Alle Versuche, den nach Gleichung I entstandenen Hydrazokörper zu isoliren, schlugen fehl. Er ging durch Oxydation stets sofort in die entsprechende Azoverbindung über:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\CH_2-N=N-C_6H_5.\end{matrix}$$

Trotzdem auf mehr wie 2 Moleküle Phenylhydrazin nur 1 Molekül *o*-Nitrobenzylchlorid angewendet wurde und man somit nur die Bildung eines mononitrobenzylirten Hydrazins hätte erwarten sollen, fand sich neben dem asymmetrischen Hydrazin und dem Azokörper noch eine weitere Substanz in ziemlicher Menge im Reaktionsprodukt; sie erwies sich als zweifach *o*-nitrobenzylirtes Phenylhydrazin.

Bildungsweise und Konstitution dieses Körpers werden durch folgende Formel veranschaulicht:

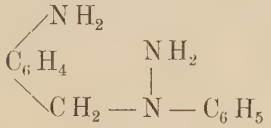
$$2C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\CH_2Cl\end{matrix} + C_6H_5NH.NH_2 =$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\CH_2-NH-N-C_6H_5\\|\\CH_2.C_6H_4.NO_2\end{matrix} + 2HCl.$$

[1]) Ber. XXIV, 1519.

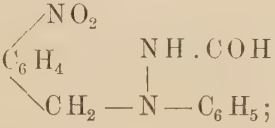
Da die neue Verbindung mit Essigsäureanhydrid nicht mehr reagirt, scheint ihr nicht die zweite mögliche Formel $C_6H_5NH.N(CH_2\text{-}C_6H_4.NO_2)_2$ zuzukommen.

Das *o*-Nitrobenzylphenylhydrazin geht durch vorsichtige Reduktion in *o*-Amidobenzylphenylhydrazin

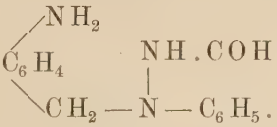


über.

Erhitzt man *o*-Nitrobenzylphenylhydrazin mit conc. Ameisensäure, so entsteht das Formylderivat

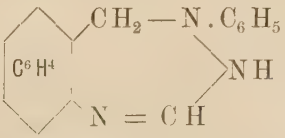


durch vorsichtige Reduktion geht dieses in die formylirte Amidoverbindung über:



Während die formylirten *o*-Amidobenzylaminbasen direkt Wasser abspalten und in Dihydrochinazolinderivate übergehen, war dies beim *o*-Amidobenzylformylphenylhydrazin auf keine Weise zu erreichen; Erhitzen über ihren Schmelzpunkt verändert die Substanz nicht, bei noch höherer Temperatur zersetzt sie sich vollständig.

Die Synthese eines siebengliederigen Ringes



lässt sich also durch intramolekulare Wasserabspaltung nicht

vollziehen, obschon die Verhältnisse dazu im *o*-Amidobenzylformylphenylhydrazin gegeben sind, und es zeigt sich wieder, dass sich zwischen der NH_2- und CO-Gruppe nur dann Wasser abspaltet, wenn sich ein fünf- oder sechsgliederiger Ring bilden kann.

Endlich wurde auch das Nebenprodukt *o*-Nitrobenzylazobenzol reduzirt; hierbei entstand jedoch nicht der erwartete *o*-Amidohydrazokörper

$$C_6H_4 \begin{cases} NH_2 \\ CH_2 - NH - NH - C_6H_5 \end{cases},$$

sondern eine um 2 Wasserstoffatome ärmere, sauerstofffreie Substanz $C_{13}H_{13}N_3$ von schwach basischen Eigenschaften, die nicht näher untersucht wurde, weil sie nicht in genügender Menge erhalten werden konnte.

Experimenteller Theil.

o-Nitrobenzyldiphenylharnstoff.

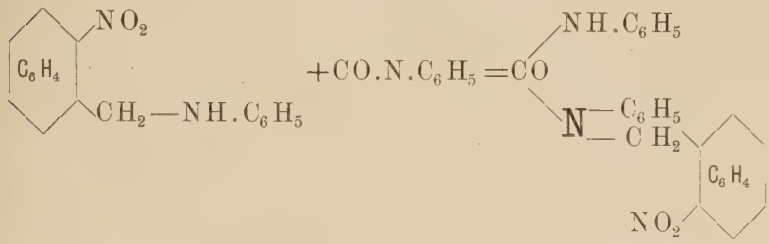
$$CO \begin{cases} NH \cdot C_6H_5 \\ N - C_6H_5 \\ \quad - CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \end{cases}.$$

5 gr *o*-Nitrobenzylchlorid wurden nach der Vorschrift von Lellmann [1] und Stickel durch Einwirkung von 2 Molekülen Anilin in alkoholischer Lösung in *o*-Nitrobenzylanilin übergeführt. Letzteres wurde mit der berechneten Menge Phenylcyanat im Oelbade erhitzt. Bei 125° begann eine lebhafte Reaktion, welche bei 140° beendet zu sein schien. Nachdem das Reaktionsprodukt noch einige Zeit dieser Temperatur ausgesetzt worden, erstarrte es zu einer glasähnlichen Masse, welche mehrfach mit abs. Alkohol ausgekocht wurde. Beim Erkalten des Alkohols schied sich ein hellgelber kristallinischer Körper ab. Zur Reinigung

[1]) Ber. loc. cit.

wurde diese Substanz nochmals aus heissem Alkohol umkristallisirt. Auf diese Weise erhielt ich die Verbindung in Form schöner, hellgelber, glänzender Nädelchen vom Schmelzpunkt 124—125°. Dieselben sind löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Ligroin.

o-Nitrobenzylchlorid und Phenylcyanat addiren sich bei der Reaction quantitativ nach folgender Gleichung:



Die Analyse des Harnstoffs ergab folgende Resultate:

I. 0,205 gr Substanz gaben 0,5193 gr CO_2 und 0,092 gr H_2O
II. 0,3300 gr Substanz gaben 0,843 gr CO_2 und 0,1437 gr H_2O
0,2333 gr Substanz gaben 25 ccm Stickstoff bei $t = 18°$ und $b = 740$ mm.

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{17}N_3O_3$
	I	II	
C =	69,08%	69,66%	69,17%
H =	4,98%	4,84%	4,89%
N =	12,04%		12,10%.

Spaltung des Harnstoffs mit alkoholischer Kalilauge.

5 gr *o*-Nitrobenzyldiphenylharnstoff wurden mit Alkohol befeuchtet und vorsichtig mit wenig alkoholischer Kalilauge übergossen. Nach ganz kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade trat eine heftige Reaktion ein, wobei die Masse eine dunkel rothe Färbung annahm. Durch langsamen Zusatz von Kalilauge unter zeitweiser Kühlung ging das steife Produkt allmählich in eine Flüssigkeit über. Als diese mit Wasser versetzt wurde,

fiel ein gelber Niederschlag aus. Derselbe wurde abgesaugt, zur Reinigung mit Thierkohle gekocht und mehrfach aus Alkohol umkristallisirt. Es wurden so seidenglänzende weisse Nädelchen erhalten, welche den Schmelzpunkt 233° zeigten. Die Analyse ergab, dass es Diphenylharnstoff war.

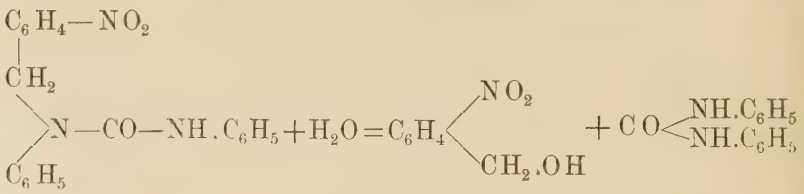
I. 0,196 gr Substanz gaben 0,53 gr CO_2[1]
0,213 gr Substanz gaben 24,5 ccm N bei t = 19° und b = 742 mm

II. 0,1785 gr Substanz gaben 0,4785 gr CO_2 und 0,091 gr H_2O
0,1415 gr Substanz gaben 16,5 ccm N bei t = 20° und b = 743 mm.

	Gefunden		Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O$
	I	II	
C =	73,74%	73,11%	73,58%
H =	—	5,65%	5,66%
N =	13,91%	13,05%	13,22%

Das alkalische Filtrat des mit Wasser ausgefällten Diphenylharnstoffs wurde angesäuert, worauf sich braune, amorphe Flocken abschieden, die nicht zum Kristallisiren gebracht werden konnten.

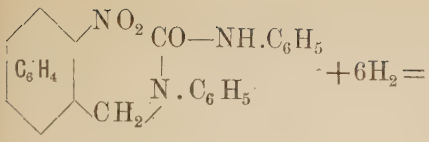
Die Zersetzung des *o*-Nitrobenzyldiphenylharnstoffs ist wohl in der Weise vor sich gegangen, dass er unter Wasseraufnahme in Diphenylharnstoff und *o*-Nitrobenzylalkohol zerfiel, welch' letzterer aber durch das überschüssige Alkali sofort zerstört wurde. Der Vorgang wird durch folgende Gleichung dargestellt:

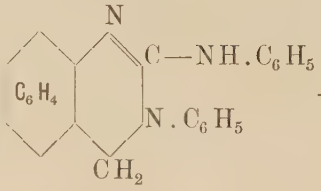


Reduktion des *o*-Nitrobenzyldiphenylharnstoffs.

Durch Reduktion des *o*-Nitrobenzyldiphenylharnstoffs hoffte ich zu dem *o*-Phenylamido-*m*-phenyldihydrochinazolin zu gelangen.

[1]) Die Wasserstoffbestimmung ging verloren.

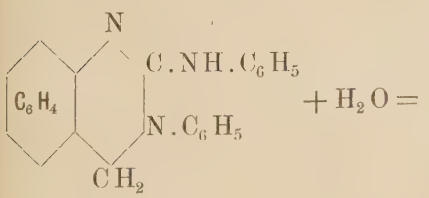


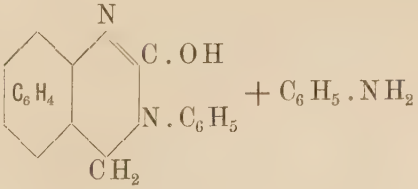


Es entstand aber ein schwach basischer Körper von der Formel $C_{11}H_{12}N_2O$ neben grossen Mengen Anilin. Wenn man diese Formel mit derjenigen des erwarteten Anilidophenyldihydrochinazolins vergleicht, so findet man, dass erstere an Stelle eines Anilidorestes — $NH.C_6H_5$ eine Hydroxylgruppe in letzterer enthält:

$$C_{20}H_{17}N_3 + OH — NH.C_6H_5 = C_{14}H_{12}N_2O.$$

Die Entstehung der neuen Base ist leicht verständlich, wenn man bedenkt, dass sich zuerst das erwartete Phenylamidophenyldihydrochinazolin bildet, dass dieses aber wegen seiner geringen Beständigkeit unter Aufnahme von Wasser in die Verbindung $C_{14}H_{12}N_2O$ und Anilin zerfällt. Die Gleichung, nach der dieser Zerfall vor sich geht, ist folgende:





10 gr *o*-Nitrobenzyldiphenylharnstoff wurden in möglichst wenig Alkohol gelöst mit der berechneten Menge Zinn unter

allmählichem Zusatz von Salzsäure am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach mehrstündigem Kochen wurde die anfangs roth gefärbte Lösung farblos, woran sich das Ende der Reaktion erkennen lässt. Der Kolbeninhalt wurde nun filtrirt und durch Verjagen des Alkohols konzentrirt. Auf Zusatz von Salzsäure schied sich dann das Zinndoppelsalz $C_{14}H_{12}N_2O \cdot SnCl_2$ kristallinisch ab.

Zersetzung des Zinndoppelsalzes.

In die alkoholische, mit Wasser stark verdünnte Lösung des Salzes wurde unter Erhitzen längere Zeit Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Alsdann wurde das Filtrat vom Schwefelzinn auf dem Wasserbade eingedampft. Es zeigte sich jedoch, dass die Base auf diese Weise vollständig zersetzt wird.

Um das jedenfalls schädliche Erhitzen mit Salzsäure zu umgehen, wurde daher das trockene Zinndoppelsalz fein zerrieben und mit viel Schwefelammonium übergossen. Durch öfteres Umrühren und Verreiben geht dann das meiste Zinn in Lösung. Der hellgefärbte Rückstand wurde abfiltrirt, gut ausgewaschen und nach dem Trocknen mit absolutem Alkohol ausgekocht. Aus dem Filtrat von hierbei ungelöst bleibendem Schwefelzinn kristallisirt dann die Base in feinen weissen glänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 170°. Sie sind leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Ligroin.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,2285 gr Substanz gaben 0,6246 gr CO_2 und 0,113 gr H_2O
0,3035 gr Substanz gaben 34 ccm N bei t = 17° und b = 736 mm.

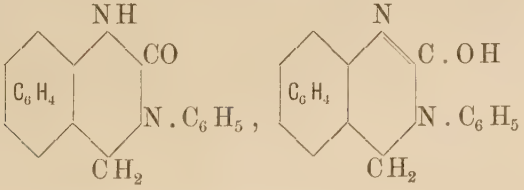
II. 0,1125 gr Substanz gaben 12 ccm N bei t = 17° und b = 736 mm.

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{17}N_3$
	I	II	
C =	74,55%	—	80,26%
H =	5,49%	—	5,6 %
N =	12,58%	12,50%	14,04%.

Es zeigte sich also, dass der erhaltene Körper nicht das gesuchte Anilidophenyldihydrochinazolin war. Es lag nun der Gedanke nahe, dass bei der Reduktion Anilin abgespalten worden sei. Um dieses zu konstatiren, wurde das Filtrat vom Zinndoppelsalz alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat zeigte auf Zusatz von wenig wässeriger Chlorkalklösung die bekannte Anilinreaktion sehr stark, wodurch das Vorhandensein von viel Anilin nachgewiesen war. Thatsächlich stimmen auch die gefundenen Analysenzahlen auf eine Verbindung $C_{20}H_{17}N_3—C_6H_5NH_2 + O$.

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O$
	I	II	
C =	74,55%	—	75,00%
H =	5,49%	—	5,4 %
N =	12,58%	12,50%	12,50%

Die empirische Formel $C_{14}H_{12}N_2O$ lässt aber zwei verschiedene Verbindungen zu; sie gab also keinen Aufschluss darüber, ob das *m*-Phenyl-*o*-ketotetrahydrochinazolin oder das tautomere *m*-Phenyl-*o*-oxydihydrochinazolin vorlag:



Um diese Frage zu entscheiden, wurde die Base nacheinander der Oxydation, Reduktion und der Einwirkung von Phosphorpentachlorid unterworfen.

Oxydation.

5 gr der Base wurden in ein Liter siedenden Wassers gebracht; alsdann wurde in kleinen Mengen so lange heisse wässerige Kaliumpermanganatlösung zugesetzt, bis die Rothfärbung nach längerem Schütteln nicht mehr verschwand. Der

entstandene Braunstein wurde nun abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und mit Alkohol ausgekocht. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterblieb eine rothe syrupförmige Substanz, welche auf keine Weise zum Kristallisiren gebracht werden konnte; auch liess sich nichts Kristallisirbares abscheiden. Da weitere Oxydationsversuche den gleichen ungünstigen Erfolg hatten, muss man schliessen, dass die Base dabei vollkommen zersetzt wird.

Reduktion.

Wenn in der Base $C_{14}H_{12}N_2O$ eine Ketogruppe enthalten war, so war anzunehmen, dass diese durch weitere Reduktion in die sekundäre Alkoholgruppe CH . OH übergehen würde.

2 gr Base wurden in Alkohol gelöst und 2,5 gr met. Natrium, welches allmählich in die siedende Lösung eingetragen wurde, darauf einwirken gelassen. Als alles Natrium gelöst war, wurde das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, wobei sich ein weisser Niederschlag abschied. Derselbe wurde nach dem Umkristallisiren aus Alkohol in feinen weissen Nädelchen erhalten vom Schmelzpunkt 170°. Dieser sowie alle sonstigen Eigenschaften bewiesen, dass der erhaltene Körper identisch war mit der Base $C_{14}H_{12}N_2O$, und dass letztere also durch Reduktion weiter nicht veränderlich ist.

Behandlung mit Phosphorpentachlorid.

Jenachdem die Base $C_{14}H_{12}N_2O$ ein tertiärer Alkohol oder ein Keton war, musste durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid ein oder zwei Mal Chlor eintreten.

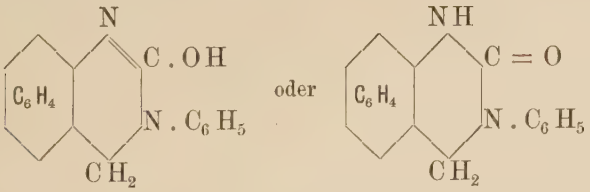
$$-C.OH + PCl_5 = -C.Cl + HCl + POCl_3$$
$$-CO \quad + PCl_5 = -C.Cl_2 + POCl_3$$

1 gr der Base wurde mit 8 gr Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid in einem Kölbchen gemischt. Beim Erwärmen trat eine lebhafte Reaktion ein, wobei sich reichlich Salzsäure entwickelte. Nach beendigter Einwirkung wurde der

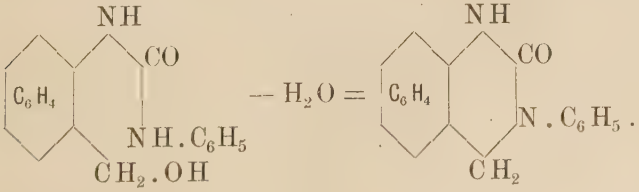
Kolbeninhalt auf Eis gegossen; durch längeres Reiben mit einem Glasstabe schieden sich dann weisse Flocken ab. Der so erhaltene Körper zeigte den Schmelzpunkt 39—40° und zerfloss an der Luft. Er war leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroin; aus keinem dieser Lösungsmittel konnte er jedoch kristallisirt werden. Um den Chlorgehalt nachzuweisen, wurde die Verbindung im Einschmelzrohr mit conc. Salpetersäure mehrere Stunden auf 200° erhitzt. Mit Silbernitrat war dann leicht viel Chlor nachweisbar; gleichfalls war aber auch viel Phosphor mit Ammoniummolybdat nachzuweisen. Hieraus liess sich schliessen, dass neben einem chlorirten Produkt ein Phosphorsäureester entstanden sei, weshalb die Untersuchung nicht weiter fortgesetzt wurde.

Isomere Base $C_{14}H_{12}N_2O$
Benzophenyldihydroacimiazin.

Eine Base von derselben empirischen Formel $C_{14}H_{12}N_2O$, welcher eine der beiden Formeln



zukommt, ist vor einiger Zeit von Söderbaum und Widman[1] durch Behandlung des Oxytolylphenylharnstoffs mit conc. Salzsäure erhalten und als Benzophenyldihydroacimiazin beschrieben worden.



[1]) Ber. XXII, 1670a, 2934, 2938b.

Zum Vergleich mit der mir vorliegenden Base wurde die Verbindung von Söderbaum und Widman nach den Angaben dieser Forscher dargestellt. Wie aus der nachfolgenden Beschreibung hervorgeht, erwiesen beide Basen sich als durchaus verschieden von einander.

Nach den Angaben von Söderbaum[1] und Widman stellt man den *o*-Oxytolylphenylharnstoff aus *o*-Amidobenzylalkohol und Phenylcyanat dar.

Den hierzu nöthigen *o*-Amidobenzylalkohol versuchte ich zuerst aus den Estern des *o*-Nitrobenzylchlorids darzustellen; auf diese Untersuchungen werde ich jedoch erst später zurückkommen.

Nach P. Friedländer und Rob. Henriques[2] wurden 5 gr *o*-Nitrobenzylalkohol in Alkohol gelöst und mit der doppelten Menge Zinkstaub unter langsamem Zusatz von Salzsäure reduzirt. Die Temperatur muss sehr niedrig gehalten werden, da sonst sofortige Verharzung des Alkohols eintritt. Das Filtrat vom überschüssigen Zinkstaub wurde unter guter Kühlung mit Natronlauge zersetzt und mit Chloroform extrahirt. Nach dem Verdunsten desselben blieben weisse Nadeln zurück, welche nach dem Umkristallisiren aus Benzol den Schmelzpunkt 82 zeigten; an der Luft färbten sich dieselben sehr schnell gelb.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

0,1391 gr Substanz gaben 0,3477 gr CO_2 und 0,0916 gr H_2O

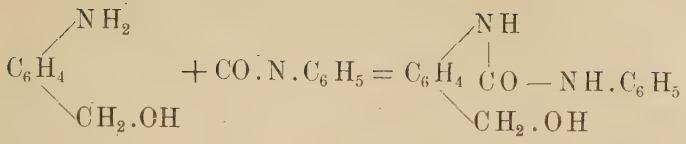
Gefunden	Berechnet für C_7H_9NO
C = 68,16%	68,29%
H = 7,31%	7,31%

o-Oxytolylphenylharnstoff.

2 gr *o*-Amidobenzylalkohol wurden in Benzol gelöst und tropfenweise mit der molekularen Menge Phenylcyanat versetzt. Sofort erstarrte die Masse zu einem weissen Kristallbrei von *o*-Oxytolylphenylharnstoff.

[1]) loc. cit.

[2]) Ber. XV, 2109 b.



Derselbe wurde sowohl aus Aceton wie aus verdünntem Alkohol und Alkohol-Ligroin umkristallisirt. S = 191 — 192°. Ausbeute 3 gr.

Benzophenyldihydroacimiazin.

$1^1/_2$ gr *o*-Oxytolylphenylharnstoff wurden mit viel conc. Salzsäure 4 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nur ein ganz kleiner Theil geht dabei in Lösung. Die Flüssigkeit wurde dann mit Wasser verdünnt und filtrirt, worauf mit wässerigem Ammoniak die Base in weissen Flocken ausfiel. Aus verdünntem Alkohol umkristallisirt, wurde sie in glänzenden Blättchen oder Nadeln erhalten. S = 144—145°. (Söderbaum und Widman fanden S = 145—146°.)

Die Analyse ergab folgende Werthe:

0,1764 gr Substanz gaben 0,4847 gr CO_2 und 0,0858 gr H_2O

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O$
C = 74,93%	75,06%
H = 5,40%	5,35%

Der von der Salzsäure nicht gelöste Theil ist ein salzsaures Salz der Base; dasselbe konnte nicht durch Digeriren mit Alkohol und Ammoniak zersetzt werden.

Obschon nun der Söderbaum'schen Base nach ihrer Bildungsweise dieselbe Konstitution zugeschrieben werden müsste, wie der von mir dargestellten, so erweisen sich beide Körper doch völlig verschieden von einander. Die eine kristallisirt in flachen Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 145°, die andere in feinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 170°. Auf welchen Ursachen diese Verschiedenheiten der beiden Basen beruhen, überbleibt einer späteren Untersuchung aufzuklären.

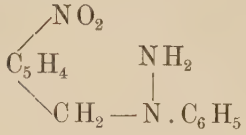
o-Nitrobenzylchlorid und Phenylhydrazin.

Nunmehr wendete ich mich zu den Untersuchungen der Produkte, welche bei der Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Phenylhydrazin entstehen. Beide Reagentien wirken sehr heftig aufeinander ein und es entsteht eine pechähnliche unkristallisirbare Masse; man muss sie daher in entsprechenden Lösungsmitteln anwenden.

30 gr *o*-Nitrobenzylchlorid wurden in absolutem Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade an einem langen Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Nach und nach wurden nun 2 Moleküle Phenylhydrazin eingetragen. Nach $^1/_4$stündigem Kochen zeigte sich der Beginn der Reaktion dadurch an, dass sich glänzende Blättchen von salzsaurem Phenylhydrazin abschieden. Sehr bald war nun auch ein dickes rothes Oel zu bemerken, wodurch die ganze Masse breiartig wurde. Wird dieser Brei zu steif, so muss man mit Alkohol verdünnen.

Nach 2- bis 3stündigem Kochen ist der Umsatz vollendet. Von dem Niederschlag wird der überschüssige Alkohol abdestillirt. Schüttelt man nun mit warmem Wasser, so geht das salzsaure Phenylhydrazin in Lösung; leichter geschieht letzteres, indem man den Brei in mit Natriumacetat und Essigsäure versetztes heisses Wasser einträgt. Das sich hierbei abscheidende rothe Oel wird nun mit Aether extrahirt. In dieser ätherischen Lösung ist jetzt das *o*-Nitrobenzylphenylhydrazin, Bis-*o*-Nitrobenzylphenylhydrazin, *o*-Nitrophenylmethanazobenzol und etwas Harz enthalten. Da von diesen Verbindungen nur das *o*-Nitrobenzylphenylhydrazin basische Eigenschaften zeigt, so fällt auf Zusatz von concentrirter Salzsäure zur ätherischen Lösung nur das Chlorhydrat dieses Körpers aus. Es wird abfiltrirt und mit Aether ausgewaschen. Das ätherische Filtrat wird mit Kaliumcarbonat getrocknet und der Verdunstung überlassen. Hierbei kristallisirt zuerst die Bisverbindung fast ganz rein aus; die weiteren Kristallisationen bilden ein Gemenge dieser Verbindung mit dem Azokörper, während zuletzt in der Mutterlauge nur der Azokörper neben dem rothen Harz enthalten ist.

o-Nitrobenzylphenylhydrazin.



Wie oben angegeben, trennt man diese Verbindung von den beiden mit ihr zugleich entstehenden andern nicht basischen Nebenprodukten durch Ausfällen mit Salzsäure. Das Salz wurde mit verdünntem Alkali zerlegt. Durch Umkristallisiren aus Essigäther, Alkohol oder Benzol wurde dann die Base im reinen Zustande erhalten. Aus Alkohol kommt sie in Form gelber Nadeln, aus Essigäther oder Benzol erhielt ich sie bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels in prachtvollen, leuchtend rothen Kristallen. Es gelang, Kristalle von 20—30 gr zu ziehen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,2223 gr Substanz gaben 0,5222 gr CO_2 und 0,1064 gr H_2O.

	Gefunden		Berechnet für $C_{13}H_{13}N_3O_2$
	I	II	
C =	64,07%	64,42%	64,19%
H =	5,32%	5,47%	5,35%

Das *o*-Nitrobenzylphenylhydrazin ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Aceton und Essigäther. Schmelzpunkt = 72°. Die Ausbeute beträgt 60—70% der berechneten Menge. Dass die Verbindung in der That die ihr zugeschriebene Konstitution besitzt, geht daraus hervor, dass sie bei der Reduktion in *o*-Amidobenzylphenylhydrazin übergeht, welches sich in jeder Hinsicht identisch erwies mit dem von M. Busch (loc. cit.) aus der Nitrosoverbindung des o-Nitrobenzylanilins dargestellten asym. *o*-Amidohydrazins; auch spricht dafür der Umstand, dass sie bei der Einwirkung von Quecksilberoxyd keinen Azokörper liefert.

Eine Molekulargewichtsbestimmung des *o*-Nitrohydrazins nach der Siedemethode in Benzol ergab folgendes Resultat:

Gewicht des Lösungsmittels . . .	20,6 gr
Gewicht der Substanz	0,2922 gr
Siedepunkt-Erhöhung	0,145°
Gefundenes Molekulargewicht . . .	262
Berechnetes Molekulargewicht . . .	243

o-Nitrobenzylphenylhydrazinchlorhydrat.

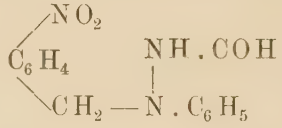
$C_{13}H_{13}N_3O_2 . HCl$.

Dieses Salz ist in conc. Salzsäure, Wasser und Alkohol nur in der Wärme einigermassen löslich. Es kristallisirt in flachen Nadeln oder Blättchen, welche sich zu Warzen zusammen gruppiren. Viel Wasser zersetzt das Salz. Der Schmelzpunkt liegt bei 196—198°.

Eine Salzsäurebestimmung ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{13}N_3O_2 . HCl$
$HCl = 12{,}99\%$	$13{,}05\%$

o-Nitrobenzylformylphenylhydrazin.



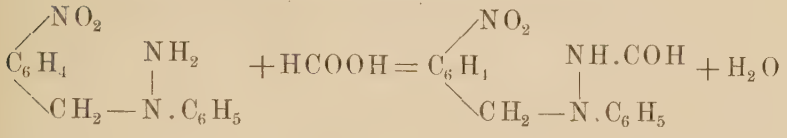
Die Base wurde nunmehr mit der 4—5fachen Menge conc. Ameisensäure 2 Stunden gekocht; hierbei verwandelt sie sich quantitativ in die Formylverbindung. Beim Eingiessen in Wasser fällt ein hellgelbes Pulver aus. Zur Reinigung wird es aus warmem Essigäther-Ligroin umkristallisirt. Beim Erkalten des Lösungsmittels schiesst die Substanz in hellgelben flachen glänzenden Nadeln an vom Schmelzpunkt 141—142°. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Essigäther, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Ligroin.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2555 gr Substanz gaben 0,578 gr CO_2 und 0,1150 gr H_2O
0,1580 gr Substanz gaben 22 ccm N bei t = 18° und b = 737 mm.

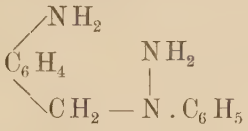
Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O_3$
C = 61,79%	61,99%
H = 5,00%	4,79%
N = 15,58%	15,49%

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



---

o-Amidobenzylphenylhydrazin.



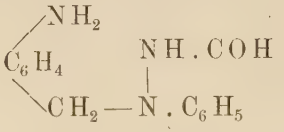
Man erhält diese Base leicht aus der Nitrobase durch Reduktion mit Zinkstaub in essigsaurer oder mit Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Lösung. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, dass die anfangs rothe Lösung farblos wird. Man filtrirt dann vom Zinkstaub ab, verdünnt mit Wasser, zersetzt unter Kühlung mit überschüssiger Natronlauge und schüttelt dann die Base mit Aether aus. Nach dem Verdunsten desselben hinterbleibt die Amidoverbindung als Kristallmasse, die man aus etwas verdünntem Alkohol umkristallisirt. Die neue Base kristallisirt in weissen, flachen Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 102°. Sie löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Ligroin, ferner in verdünnten Mineralsäuren, Essigsäure, Oxalsäure und Pikrinsäure. Die Lösungen dieser Salze werden durch Wasser nicht zerlegt.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1695 gr Substanz gaben 0,4554 gr CO_2 und 0,1102 gr H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{15}N_3$
C = 73,27%	73,24%
H = 7,22%	7,04%.

o-Amidobenzylformylphenylhydrazin.



Die Ueberführung der Nitrobase in die Amidobase gelingt nur, wenn man folgendermassen verfährt:

5 gr *o*-Nitrobenzylformylphenylhydrazin werden in möglichst wenig Alkohol gelöst. Nach Hinzufügen der doppelten Menge Zinkstaub wird stark abgekühlt (0°) und Salzsäure in kleinen Portionen eingetragen. Der Prozess wird sofort unterbrochen, wenn die anfangs gelbe Lösung farblos wird. Das Filtrat vom überschüssigen Zinkstaub wird nun so lange mit Natronlauge versetzt, bis das sich ausscheidende Zinksalz wieder gelöst ist. Damit hierbei die Temperatur nicht zu hoch steigt, muss man fortwährend kleine Eisstückchen zu dem Gemisch bringen. Die Base wird dann in Aether aufgenommen; da sie darin schwer löslich ist, muss man lange und oft schütteln. Der ätherische Auszug wird mit Kaliumkarbonat getrocknet und in einer Glasschale der Verdunstung überlassen. Sehr bald erscheinen glänzende, spitz rhombenförmige Blättchen, welche sich zu Rosetten zusammensetzen. Zur Reinigung werden dieselben aus Alkohol umkristallisirt. Man erhält dann sternförmige Tafeln, die bei 157° schmelzen und sich leicht in Mineralsäuren, Alkohol, Eisessig, Benzol, wenig in Aether, fast gar nicht in Wasser und Ligroin lösen. Durch Erhitzen mit Säuren oder Alkalien wird die Formylgruppe abgespalten.

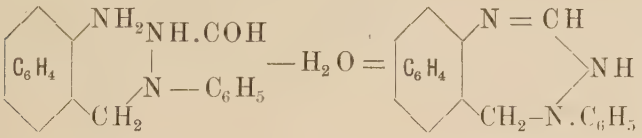
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1213 gr Substanz gaben 0,3104 gr CO_2 und 0,0684 gr H_2O
II. 0,2092 gr Substanz gaben 0,5361 gr CO_2 und 0,1183 gr H_2O

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3O$
	I	II	
C =	69,78%	69,88%	69,71%
H =	6,25%	6,28%	6,22%

Versucht man die Reduktion in anderer Weise, oder beobachtet man die angegebenen Vorsichtsmassregeln nicht, so wird die Formylgruppe ganz oder theilweise abgespalten und man erhält entweder reines *o*-Amidohydrazin, oder ein kaum zu trennendes Gemisch dieser Base mit der Amidoformylverbindung.

Das so erhaltene *o*-Amidobenzylformylphenylhydrazin hoffte ich nun durch Wasserabspaltung in ein inneres Anhydrit überführen zu können:



Zu dem Zwecke nahm ich eine kleine Menge in einen Reagircylinder, in welchem sich ein Thermometer befand, und stellte diesen auf eine Asbestplatte. Langsam brachte ich nun die Substanz zum Schmelzen und steigerte nach und nach die Temperatur. Bei 220° bedeckten sich die Wände des Probirröhrchens mit Wassertröpfchen, und bei 254° siedete die Schmelze ganz unzersetzt und destillirte. Die beim Abkühlen glasartig erstarrte Masse ging durch Befeuchten mit Aether und Reiben mit einem Glasstabe in einen Kristallbrei über. Dieser erwies sich jedoch nach dem Trocknen als unverändertes *o*-Amidobenzylformylphenylhydrazin. Eine Wasserabspaltung war also nicht eingetreten. Gewaltsamere Operationen, eine solche zu veranlassen, führten totale Zersetzung der Base herbei.

Bis-*o*-Nitrobenzylphenylhydrazin.

$$C_6H_5N\begin{matrix}\diagup CH_2 . C_6H_4 . NO_2\\ \diagdown NH\end{matrix}—CH_2 . C_6H_4 . NO_2 .$$

Dieses bei der Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Phenylhydrazin in nicht unbeträchtlicher Menge auftretende Nebenprodukt scheidet sich aus der vom *o*-Nitrobenzylphenylhydrazin durch Salzsäure befreiten ätherischen Lösung beim Verdampfen des Aethers zuerst ab und wird von der beigemengten, später zu beschreibenden Azoverbindung durch fraktionirte Kristallisation und, wenn nöthig, durch mechanisches Auslesen der Kristalle getrennt. Die Verbindung ist schwer löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, leicht in Essigäther und Benzol. Aus den beiden letztgenannten Lösungsmitteln kristallisirt der Körper in derben, schön ausgebildeten orangefarbenen Individuen, während man ihn aus Alkohol oder Eisessig in Form von Nadeln erhält. Die neue Verbindung schmilzt bei 128°; sie besitzt keine basischen Eigenschaften; weder durch Kochen mit Essigsäureanhydrid noch durch Erhitzen ihrer Lösung mit Quecksilberoxyd wird sie verändert. Die Ausbeute beträgt 20—30% der theoretischen Menge.

Analyse:

Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_4O_4$
C = 63,87%	63,49%
H = 4,57%	4,76%
N = 15,03%	14,82%

Die Analyse gestattet keinen sicheren Schluss, ob ein oder zwei *o*-Nitrobenzylreste in das Molekül des Phenylhydrazins eingetreten sind, da der Prozentgehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bei der Mono- und Bis-Verbindung nahezu derselbe ist. Es war daher zur Bestimmung der Konstitutionsformel nöthig, das Molekulargewicht des Körpers zu ermitteln. Die Bestimmung geschah nach der kryoskopischen Methode. Als Lösungsmittel diente Benzol.

Constante = 49

Gefunden	Berechnet
367. 360.	378.

Diese Zahlen stellen unzweifelhaft fest, dass in der Substanz das Bis-*o*-Nitrobenzylphenylhydrazin vorliegt.

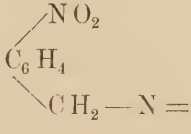
Reduktionsmittel, wie Zinn und Salzsäure, Eisessig und Zinkstaub, wirken entweder überhaupt nicht ein, oder sie erzeugen nur amorphe Produkte. Da diese auf keine Weise zur Kristallisation gebracht werden konnten, wurden sie nicht näher untersucht.

---

o-Nitrobenzylazobenzol

oder

o-Nitrophenylmethanazobenzol.



In den Mutterlaugen von der Bis-Verbindung findet sich neben einem rothen harzigen Körper noch das *o*-Nitrophenylmethanazobenzol. Es wurde zur Reinigung aus Eisessig und Alkohol umkristallisirt. Auf diese Weise erhält man die Verbindung in schönen dunkelrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 154°. In Alkohol und Eisessig lösen sie sich beim Erwärmen, in Aceton, Essigäther und Benzol aber schon in der Kälte leicht auf. Die Ausbeute ist sehr gering, etwa 5% der theoretischen Menge.

Analyse:

Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_2$
C = 65,09%	64,73%
H = 4,83%	4,56%

Ausser der Analyse spricht noch die dunkelrothe Färbung sowie das Verpuffen des Körpers beim Erhitzen dafür, dass er eine Azoverbindung ist. Aus demselben Grunde lässt sich erklären, dass er durch längeres Kochen mit Ameisensäure nicht formylirt wird.

Reduktion.

Es war zu erwarten, dass der Azo-Körper durch Reduktion in *o*-Amidohydrazobenzol übergehen würde; dies ist jedoch nicht der Fall. 2 gr wurden mit Zinkstaub und Eisessig in der gewohnten Weise behandelt. Das Filtrat von Zinkstaub wurde mit NaOH versetzt und ausgeäthert. Ein zweiter Versuch wurde mit Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Lösung gemacht. Beide Male entstand ein Körper, der 2 Atome Wasserstoff weniger enthielt, als das erwartete *o*-Amidohydrazobenzol hätte haben müssen: $C_{13}H_{13}N_3$. Er löst sich in Aether, Alkohol, Essigsäure und conc. Mineralsäuren leicht und kristallisirt in weissen, kurzen, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 218—220°. Aus der salzsauren Lösung wird die Substanz schon durch Wasser wieder gefällt; sie ist also eine sehr schwache Base. Aus Mangel an Material konnte die Untersuchung nicht fortgesetzt werden.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{13}N_3$
C = 73,89%	73,93%
H = 6,43%	6,16%

Die Formel $C_{13}H_{13}N_3$ deutet auf das *o*-Amidobenzylazobenzol. Die neue Verbindung ist aber wohl kaum damit identisch; es ist nicht erklärlich, warum die sonst so leicht reduzirbare Azogruppe in diesem Falle nicht angegriffen werden sollte; ausserdem widerspräche der Körper der Regel, dass Azokörper gefärbt sind. Man darf daher vermuthen, dass die Substanz eine ringförmige Konstitution hat; jedoch konnten Untersuchungen hierüber aus oben genanntem Grunde nicht ausgeführt werden.

Die nun folgenden Untersuchungen betreffen die Ester des *o*-Nitrobenzylalkohols und den Alkohol selbst. Letzterer war bis vor wenigen Jahren nur schwer in grösserer Menge darstellbar. Nach Jaffé [1] entsteht er durch Kochen von *o*-Urami-

[1]) Zeitschrift für physiol. Chemie II, 55.

trotoluolsäure mit verdünnter Schwefelsäure; Friedländer und Henriques[1] stellten ihn dar durch Behandlung des *o*-Nitrobenzaldehyds mit Natronlauge. Beide Ausgangsprodukte sind aber schwierig beschaffbar.

Ein bequemeres und rationelleres Verfahren fand Eugen Fischer[2]. Es beruht auf der Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf die Alkalisalze organischer Säuren. Hierbei bilden sich die Ester des *o*-Nitrobenzylalkohols, welche dann verseift werden können. Als ich *o*-Nitrobenzylchlorid mit viel essigsaurem oder benzoesaurem Natron in alkoholischer Lösung kochte, fand ich, dass die Umsetzung auch bei sehr langem Kochen nicht beendigt wird. Stets blieb viel *o*-Nitrobenzylchlorid unangegriffen, welches die Weiterverarbeitung des Reaktionsproduktes seiner unangenehmen physiologischen Wirkungen wegen sehr erschwerte.

Erst dann verläuft die Umsetzung zwischen Chlorid und Salz vollständig, wenn man das Gemisch in alkoholischer Lösung in zugeschmolzenen Röhren auf 110—120° 2 Stunden lang erhitzt. Dieses Verfahren ist aber sehr umständlich und zeitraubend und es dauert lange, ehe man grössere Mengen des Esters dargestellt hat.

Viel schneller gelang mir das nach folgendem Verfahren: Ich erhitzte *o*-Nitrobenzylchlorid mit einem Ueberschuss des betreffenden Salzes in conc. wässeriger Lösung am Rückflusskühler. Es gelang mir so, das Benzoat, das Acetat und das Formiat darzustellen. Das Benzoat ist ein sehr beständiger, in Nädelchen kristallisirender, destillirbarer Körper vom Schmelzpunkt 94°.

Das Acetat ist ebenfalls kristallinisch, färbt sich aber am Licht röthlich und schmilzt schon bei 35—36°.

Das Formiat ist ein Oel, welches nicht unzersetzt destillirbar ist.

Mit der Erhöhung des Molekulargewichts findet also eine Kondensation der Substanz statt.

[1]) Ber. XIV, 2804.
[2]) Ber. Ref. S. 788, D. R.-P. Nr. 48722.

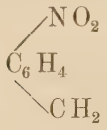
Die Amidoverbindung des Benzoats ist wenig beständig, dagegen bildet sie ein kristallinisches salzsaures Salz.

Die Amidoverbindung sowie das salzsaure Salz des Acetats sind beide sehr unbeständig.

Das Amidoformiat ist ein sehr leicht zersetzliches Oel.

---

o-Nitrobenzylbenzoat.



$$C_6H_4(NO_2)(CH_2O.CO.C_6H_5).$$

25 gr *o*-Nitrobenzylchlorid werden mit 50 gr Natriumbenzoat in concentrirter wässeriger Lösung so lange am Rückflusskühler gekocht, bis in demselben keine Oeltröpfchen von *o*-Nitrobenzylchlorid mehr sichtbar sind und der Geruch nach letzterem verschwunden ist (10 Stunden). In der Reaktionsflüssigkeit findet sich dann ein gelbes Oel, welches beim Eingiessen in kaltes Wasser schnell zu feinen grauweissen Nädelchen erstarrt. Sind dieselben dunkel gefärbt, so können sie durch kurzes Kochen mit Thierkohle gereinigt werden. Um die überschüssige Benzoesäure zu entfernen, wird das erhaltene Produkt einige Zeit mit Ammoniak digerirt, dann filtrirt, mit Wasser gut ausgewaschen und aus viel Alkohol umkristallisirt. Man erhält den Ester so in weissen feinen, seidenglänzenden Nädelchen, die sich rosettenförmig zusammenstellen. Schmelzpunkt 94°. Die Substanz ist schwer löslich in Ligroin, leicht in heissem Alkohol, Eisessig und Benzol.

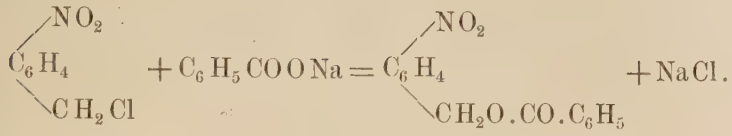
Die Ausbeute ist quantitativ.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

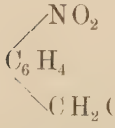
0,1349 gr Substanz gaben 0,3219 gr CO_2 und 0,0515 gr H_2O.
0,1473 gr Substanz gaben 7,5 ccm N bei t = 25°, b = 737 mm

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_4$
C = 65,18%	65,36%
H = 4,24%	4,27%
N = 5,50%	5,44%.

Die Bildung des Esters geht nach folgender Gleichung vor sich:



o-Nitrobenzylacetat.



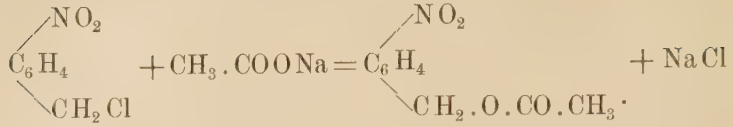
1 Theil *o*-Nitrobenzylchlorid wird mit 2 Theilen wasserfreiem, essigsauren Natron in concentrirter wässeriger Lösung so lange am Rückflusskühler gekocht, bis das Chlorid durch den Geruch nicht mehr wahrnehmbar ist (8—10 Stunden). Der Kolbeninhalt färbt sich dabei dunkelbraun. Beim Erkalten erstarrt das anfangs ölige Kondensationsprodukt kristallinisch. Nach dem Auswaschen mit Wasser wird das Produkt sorgfältig getrocknet und in viel Ligroin gelöst. Ist die Lösung zu concentrirt, so kommt der Ester als hellgelbes, bald fest werdendes Oel heraus; andernfalls bilden sich weisse, seidenglänzende, gefiederte, flache Nädelchen vom Schmelzpunkt 35—36°. Der Ester ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht löslich in den andern gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Analyse:

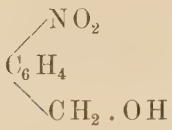
0,1895 gr Substanz gaben 0,3884 gr CO_2 und 0,0775 gr H_2O
0,2611 gr Substanz gaben 17 ccm N bei t = 23°, b = 749,5 mm.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_9NO_4$
C = 55,88%	55,38%
H = 4,54%	4,61%
N = 7,23%	7,18%.

Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:



o-Nitrobenzylalkohol.



a) Aus dem Acetat: Diesen Ester verseift man am besten mit verdünnter Schwefelsäure. Um den Alkohol darzustellen, braucht man nicht erst den Ester zu reinigen. 1 Theil des Rohproduktes wird mit einer Mischung von $2^1/_2$ Theilen conc. Schwefelsäure und 5 Theilen Wasser 3—4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wird der Alkohol mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung durch Schütteln mit etwas Thierkohle entfärbt und mit kohlensaurem Kali getrocknet. Destillirt man dann den Aether ab, so hinterbleibt der Alkohol als kristallinische Masse, die man durch einmaliges Umkristallisiren aus stark verdünntem Alkohol ganz rein erhält. Die Ausbeute beträgt die Hälfte des Gewichtes des angewandten Rohacetates.

b) Aus dem Benzoat: Dieses wird beim Erhitzen mit Säuren nur schwierig und unvollständig angegriffen.

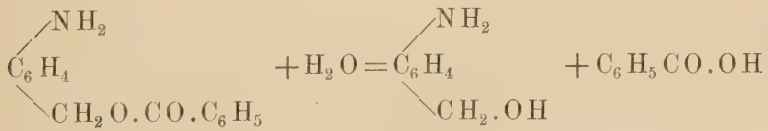
Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck auf 120° wird es wenig verändert; steigert man die Temperatur auf 150°, so tritt Verkohlung ein. Wendet man Salzsäure an, so entsteht etwas *o*-Nitrobenzylchlorid.

Ganz glatt geht dagegen die Verseifung vor sich mit conc. alkoholischem Kali. Man schüttelt 1 Theil *o*-Nitrobenzylbenzoat mit 2 Theilen alkoholischem Kali, bis die Mischung zu einem dicken Kristallbrei erstarrt; hierbei tritt deutlich der Geruch nach Benzoëäther auf.

Die Mischung erwärmt sich von selbst, doch muss man darauf achten, dass die Temperatur 50—60° nicht übersteigt. Die Masse wird dann mit Wasser verdünnt, mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung nach der eventuellen Reinigung durch Thierkohle mit Kaliumkarbonat getrocknet. Alsdann kristallisirt der Alkohol in schwach gelblich gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 71—74° aus. Die Ausbeute beträgt 60—70% der theoretischen Menge. Es ist also vortheilhafter, den Alkohol aus dem Benzoat darzustellen, da letzteres leichter und reiner erhalten werden kann und auch bessere Ausbeute liefert.

Reduktion der Nitrobenzylester.

5 gr *o*-Nitrobenzylbenzoat in alkoholischer Lösung wurden mit der berechneten Menge Zinn unter allmählichem Zusatz von Salzsäure reduzirt. Aus dem mit viel heissem Wasser verdünnten Filtrat wurde dann das Zinn mit Schwefelwasserstoffgas ausgefüllt und die vom Schwefelzinn befreite Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur Kristallhaut eingedampft. Beim Abkühlen schied sich eine reichliche Menge glänzender Blättchen ab. Eine Untersuchung ergab bald, dass es Benzoesäure war: durch das heisse salzsaure Wasser wurde die anfangs vorhandene Amidoverbindung verseift. Ausser der Bezoesäure fanden sich noch harzige Produkte, welche jedenfalls durch Zersetzung von *o*-Amidobenzylalkohol entstanden waren.



Die Reduktion wurde nun mit Zinkstaub und Salzsäure versucht.

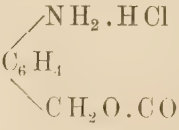
10 gr *o*-Nitrobenzylbenzoat wurden in möglichst wenig Alkohol gelöst und in der Kälte mit der doppelten Menge Zinkstaub und Salzsäure reduzirt. Sobald das Gemisch farblos geworden und eine Probe davon sich klar in überschüssiger,

mässig verdünnter Salzsäure löste, wurde der überschüssige Zinkstaub durch Filtriren entfernt und aus dem Filtrat die Base durch Natronlauge abgeschieden. Aber auch hierbei fand eine Zersetzung der Amidobase in Benzoesäure und harzige Massen statt. Da die Verseifung nur durch die Natronlauge geschehen sein konnte, wurde die Zerlegung des Zinkdoppelsalzes mit Natriumacetat vorgenommen.

Das vom Zinkstaub befreite Filtrat versetzt man mit überschüssigem essigsaurem Natron, wobei sich lösliches Zinkacetat und Chlornatrium bildet, während das Amidobenzoat als bald erstarrendes Oel abgeschieden wird. Ist durch weiter gehende Reduktion Amidobenzylalkohol entstanden, so bleibt der in der essigsauren Flüssigkeit gelöst.

Das *o*-Amidobenzylbenzoat ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, dagegen leicht löslich in Mineralsäuren. Aus den andern gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln kommt es stets als Oel, welches erst nach langem Stehen erstarrt. Da sich der Ester durch Umkristallisiren nicht reinigen liess und er überhaupt sehr unbeständig war, wurde er durch Ueberführung in das gut kristallisirende salzsaure Salz in analysenreinem Zustande zu erhalten versucht.

o-Amidobenzylbenzoat Chlorhydrat.



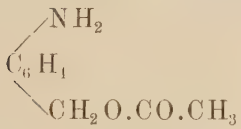
Löst man die Base in etwas verdünnter Salzsäure und setzt dann concentrirte Salzsäure im Ueberschuss zu, so fällt das Salz in Form von kleinen weissen Nadeln aus. Zur Reinigung löst man dieselben in Alkohol und setzt dann viel Aether zu; so erhält man schöne Prismen vom Schmelzpunkt 143°. Das Salz löst sich leicht in Alkohol, gar nicht in Aether; durch

Wasser wird es zersetzt. Die Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2277 gr Sustanz gaben 0,1215 gr Ag Cl

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{13}NO_2.HCl$
$HCl = 13{,}57\,\%$	$13{,}92\,\%$

o-Amidobenzylacetat.



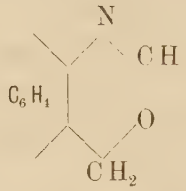
Diese Base erhält man durch sehr vorsichtige Reduktion des Nitrokörpers mit Essigsäure und Zinkstaub bei sehr niedriger Temperatur (nicht über 0°). Man filtrirt vom Zinkstaub ab, macht das Filtrat alkalisch und extrahirt es mit Aether. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibt die Base als eine aus weissen Nadeln bestehende Kristallmasse. Aeusserst leicht tritt bei dieser Reduktion schon eine Verseifung des Esters in *o*-Amidobenzylalkohol und Essigsäure ein, sodass sich ersterer auf diesem Wege darstellen lässt.

Der Körper ist sehr unbeständig, indem er nach kurzer Zeit in Alkohol und Säure übergeht. Es gelang nicht, davon ein analysenreines Präparat darzustellen; auch das Chlorhydrat ist nicht beständig.

Söderbaum und Widman[1] stellten vor mehreren Jahren Ester des *o*-Amidobenzylalkohols dar durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf den Alkohol. Auf diese Weise erhielten sie nacheinander das Mono-, Di- und Triacetat. Der Acetylrest tritt zuerst an die Stelle eines Amidwasserstoffs, dann des Hydroxylwasserstoffs und dann des zweiten Amidwasserstoffs. Durch intramolekulare Wasserabspaltung versuchten dann obengenannte Forscher Verbindungen vom Typus der von Widman

[1]) Ber. XXII, 1665.

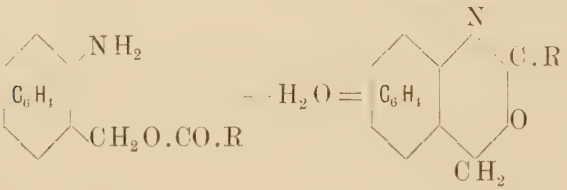
entdeckten Cumazonsäure[1] zu erhalten, die sich ableiten von dem Ringe:



Diese zur Zeit noch nicht dargestellte Substanz wäre nach Gabriel[2] als Phenpentoxal, oder kürzer nach Widman als Cumazon zu bezeichnen.

Söderbaum und Widman konnten nun auf keine Weise die *o*-Amidobenzylacetate in Cumazonderivate überführen.

Die von mir gefundenen Ester versprachen von einer solchen Kondensation Erfolg; sie brauchten nur Wasser abzuspalten, um Cumazonderivate zu bilden:

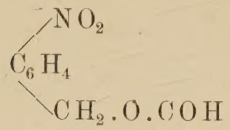


Diese Abspaltung wurde sowohl durch Erhitzen der freien Basen und ihrer Salze, wie auch durch Einwirkung wasserentziehender Agentien versucht. Aus den entstehenden Produkten konnte aber kein einheitlicher Körper isolirt werden.

Da nach den Erfahrungen von Busch und Paal[3] formylirte Basen leicht intramolekular Wasser abspalten, wurden die Versuche auch auf den Formylester des *o*-Amidobenzylalkohols ausgedehnt.

[1]) Ber. XVI, 2576.
[2]) Ber. XXIV, 3213.
[3]) Ber. XXII, 2683.

o-Nitrobenzylformiat.



20 gr *o*-Nitrobenzylchlorid werden mit der doppelten Menge ameisensaurem Natrium in concentrirter wässeriger Lösung 6—7 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das auf Zusatz von kaltem Wasser sich ausscheidende braune Oel wird dann in Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten des letzteren im Vacuum fraktionirt destillirt.

Bei 80° geht eine hellgefärbte Flüssigkeit über;
bei 190—195° tritt eine heftige Reaktion ein, wobei ein dickes Oel destillirt;
bei 200° destillirt ein Körper, der in der Vorlage bald zu gelben Nadeln erstarrt.

Durch Destillation ist das Formiat also nicht zu reinigen.

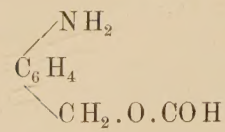
Die Analyse des Rohproduktes, welches mehrere Tage im Vacuumexsiccator gestanden hatte, ergab folgende Zahlen:

0,1693 gr Substanz gaben 0,3420 gr CO_2 und 0,0759 gr H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_8H_7NO_4$
C = 55,09%	53,03%
H = 4,97%	3,87%

---

o-Amidobenzylformiat.



Einige Gramm des Nitrokörpers wurden mit der doppelten Menge Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Lösung unter sorgfältigster Kühlung reduzirt. Das Amidobenzylbenzoat wird so als farbloses Oel erhalten, welches sich äusserst leicht zersetzt; in verdünnten Mineralsäuren ist es löslich.

Um die intramolekulare Wasserabspaltung zu veranlassen, wurde die Base destillirt.

Zuerst destillirt Wasser, dann steigt das Thermometer bis 260°. Zwischen 260—280° geht ein schnell kristallinisch erstarrendes basisches hellgelbes Oel über. Im Rückstande verbleibt eine Menge pechartiger Zersetzungsprodukte. Der Körper ist ein Gemisch von kristallinischem *o*-Amidobenzylalkohol und einem basischen Oel. Ersterer wurde durch Kristallisation aus Ligroin und verdünntem Alkohol gereinigt. Er bildete weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 82°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2559 gr Substanz gaben 0,6391 gr CO_2 und 0,1685 gr H_2O.

Gefunden	Berechnet für C_7H_9NO
C = 68,11%	68,28%
H = 7,31%	7,32%

Ob in dem nebenbei entstehenden basischen Oel das gesuchte Cumazon enthalten ist, konnte wegen Mangels an Material noch nicht festgestellt werden.